

ÔXY HOÁ ĐIỆN HOÁ PHENOL TRÊN ANÔT TRỞ ÔXYT CHO XỬ LÝ NƯỚC THẢI

Nguyễn Ngọc Phong*, Phan Lương Cẩm**, Đỗ Chí Linh*

* Viện Khoa học Vật Liệu, ** Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

SUMMARY

The electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment was studied on RuO_2 , IrO_2 and IrO_2 - Sb_2O_3 - SnO_2 anodes prepared by thermal decomposition method. The obtained results from Tafel measurements have shown that the oxygen evolution overpotential at $(IrSb)SnO_2$ was 500-600 mV higher than that at RuO_2 or IrO_2 . The rate of phenol oxidation or the rate of chemical oxygen demand (COD) elimination was much higher for $(IrSb)SnO_2$ than for RuO_2 or IrO_2 . The presence of NaCl catalyses the anodic oxidation of phenol only at IrO_2 due to the participation of ClO^- generated in electrolysis.

Tóm tắt

Ôxy hoá điện hoá phenol cho xử lý nước thải đã được nghiên cứu trên điện cực anôt RuO_2 , IrO_2 và IrO_2 - Sb_2O_3 - SnO_2 được chế tạo từ phương pháp phân huỷ nhiệt. Kết quả từ phép đo Tafel đã chỉ ra rằng quá thế giải phóng ôxy trên anôt $(IrSb)SnO_2$ cao hơn trên RuO_2 và IrO_2 từ 500-600 mV. Tốc độ ôxy hoá phenol hay tốc độ loại trừ nhu cầu ôxy hoá học (COD - chemical oxygen demand) trên $(IrSb)SnO_2$ cao hơn nhiều trên RuO_2 hoặc IrO_2 . Sự có mặt của NaCl đã xúc tác quá trình ôxy hoá phenol chỉ xảy ra đối với điện cực IrO_2 do sự tham gia vào quá trình ôxy hoá của ClO^- được tạo ra trong quá trình điện phân.

1. Giới thiệu.

Càng ngày người ta càng nhận biết được và càng quan tâm đến những mối nguy hiểm của nước thải từ công nghiệp cũng như từ những nguồn nước thải khác trong cuộc sống. Nhiều nước đã đưa ra những giới hạn cho phép của những chất độc hại như các ion kim loại, ion xyanua và các hợp chất hữu cơ từ nước thải dân dụng, và từ các nhà máy hoá chất hoặc thực phẩm [1,2,3]. Để đạt được những giới hạn cho phép nhiều biện pháp xử lý cũng như kiểm tra theo dõi đã được áp dụng.

Các biện pháp xử lý nước thải có thể chia thành hai nhóm chính:

* Xử lý bằng vi sinh và bằng các kỹ thuật ôxy hoá hoá học hoặc điện hoá. Các biện pháp này làm sạch nước thực sự.

* Các biện pháp tách và cô đặc chuyển các chất ô nhiễm từ pha này sang pha khác để có thể tái sử dụng hoặc tái chế chúng.

Nhiều nước thải công nghiệp chứa những hợp chất hữu cơ mà các quá trình vi sinh không thể ôxy hoá xử lý hết được, đòi hỏi phải xử lý bằng hoá học hoặc điện hoá. Ôxy hoá điện hoá đã mở ra con đường cho việc xử lý nước thải chứa các chất hữu cơ độc hại. Ôxy hoá

điện hoá có thể oxy hoá các chất hữu cơ độc hại khó bị phân huỷ bằng vi sinh như phenol thành những chất hữu cơ có thể phân huỷ bằng vi sinh hoặc oxy hoá hoàn toàn thành CO_2 và nước [3].

Hiệu quả oxy hoá phụ thuộc rất nhiều vào vật liệu anốt. Trong quá trình điện phân phản ứng phụ tạo thành oxy có thể xảy ra và nó làm giảm hiệu suất oxy hoá (điện thế tạo oxy $E^0 = 0,815 \text{ V}$ ở $\text{pH} = 7$). Việc sử dụng các vật liệu anốt có quá thế oxy cao như PbO_2 , SnO_2 pha Sb_2O_3 đã làm tăng điện thế oxy hoá [4,5,6]. Vì vậy để oxy hoá những chất hữu cơ không oxy hoá được bằng vi sinh cần có những anốt không những có quá thế oxy cao, mà còn bền trong những môi trường nước thải khác nhau và luôn có tác dụng xúc tác điện hoá cho quá trình oxy hoá. Những yêu cầu trên đối với anốt không dễ đáp ứng nên việc áp dụng phương pháp oxy hoá điện hoá cũng còn bị hạn chế. Chính vì vậy việc nghiên cứu chế tạo những vật liệu anốt mới ngày càng được các nhà khoa học quan tâm.

Trong bài báo này nghiên cứu quá trình oxy hoá phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ trên một số vật liệu anốt oxyt phủ trên nền titan: RuO_2 , IrO_2 và $\text{IrO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ và ảnh hưởng của chế độ điện phân đến hiệu suất oxy hoá phenol.

2. Thục nghiệm.

Tạo mẫu: Mẫu Ti có kích thước $40 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ và $\phi 15 \times 40 \text{ mm}$ được tẩy dầu mỡ và tẩy hoá học trong 10% axit oxalic trước khi tạo lớp phủ.

Các mẫu Ti sau khi đã xử lý như trên được nhúng trong dung dịch muối clorua tương ứng chứa các chất Ru, Ir hoặc Sn và Sb, làm khô mẫu đã được phủ ở nhiệt độ 70°C trong 10 phút, nung ở nhiệt độ 350°C trong 15 phút. Các bước trên được lặp lại nhiều lần để đạt được chiều dày mong muốn. Lớp cuối cùng được nung ở nhiệt độ 450°C trong thời gian 1 giờ. Chi tiết cách tạo mẫu tham khảo trong [7].

Dây dẫn được nối trực tiếp với nền Ti bằng keo bạc. Diện tích mẫu để đo điện hoá là 1 cm^2 , mẫu để điện phân là 20 cm^2 . Phần còn lại và dây dẫn được phủ bằng nhựa epoxy. Bình đo điện hoá là hệ ba điện cực. Điện cực phụ là điện cực platin. Điện cực so sánh là điện cực calomel bão hoà (SCE). Cầu agar và đầu Haber-Luggin được sử dụng để làm giảm tối đa sự sụt thế giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh. Khoảng cách giữa đầu Luggin và điện cực làm việc khoảng 2 mm. Các phép đo điện hoá được thực hiện trên hệ thống đo điện hoá tự động CMS 100 của Mỹ và potentio-galvanostat - scan PGS 81 của Tây đức.

Phương pháp nghiên cứu:

- Phương pháp dòng tĩnh: Đường Tafel được xây dựng từ những giá trị điện thế ổn định ở những mật độ dòng khác nhau trong dung dịch 1M H_2SO_4 để xác định quá thế giải phóng oxy trên các vật liệu anốt.

- Điện phân: Dung dịch điện phân là 1M Na_2SO_4 với dung tích là 140 cm^3 . Nồng độ phenol là 1g/l. pH dung dịch được điều chỉnh bằng NaOH đến 12. Ảnh hưởng của NaCl đến quá trình oxy hoá được nghiên cứu với nồng độ 1, 5 và 20g/l. Mật độ dòng anốt phần lớn đo ở $0,07 \text{ A/cm}^2$, ở mật độ dòng này quá trình oxy hoá xảy ra không quá chậm, nằm trong giới hạn cho phép về mặt kỹ thuật. Trong quá trình điện phân dung dịch được khuấy bằng khuấy từ và nhiệt độ là 30°C .

- Xác định hiệu suất dòng: Phương pháp đo nhu cầu oxy hoá học (COD) được sử dụng để xác định hiệu suất dòng oxy hoá phenol [8]. Trong phương pháp này COD được đo bằng máy Hach Dr/2001 ở từng thời điểm khác nhau trong quá trình điện phân và hiệu suất dòng tức thời ICE (Instantaneous Current Efficiency) được tính như sau:

$$ICE = \frac{[(COD)_t - (COD)_{t+\Delta t}]}{8I\Delta t} FV \quad (1)$$

trong đó $(COD)_t$ và $(COD)_{t+\Delta t}$ là nhu cầu oxy hoá học ở thời gian t (s) và $t + \Delta t$ ($g O_2/dm^3$), I là dòng điện (A), F là hằng số Faraday ($96487 C/mol$) và V là thể tích dung dịch điện phân (dm^3).

ICE giảm dần theo thời gian điện phân đến giá trị cuối cùng gần như bằng không. Từ đường cong ICE - t có thể tính được giá trị trung bình và được định nghĩa là chỉ số oxy hoá điện hoá EOI (Electrochemical Oxidation Index):

$$EOI = \frac{\int_0^t ICE dt}{\tau} \quad (2)$$

trong đó τ là khoảng thời gian điện phân đến khi ICE gần như bằng không ($ICE \approx 0,01$). EOI biểu diễn hiệu suất dòng trung bình và là thước đo khả năng oxy hoá điện hoá phenol ở điều kiện thí nghiệm đã cho.

3. Kết quả và thảo luận.

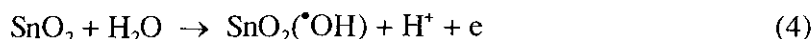
3.1. Quá trình giải phóng oxy trên anốt.

Phản ứng giải phóng oxy rất nhạy đối với sự thay đổi thành phần và cấu trúc bề mặt điện cực và rất quan trọng trong quá trình điện phân, nó là phản ứng phụ trong quá trình oxy hoá phenol hoặc các chất hữu cơ khác và vì vậy làm giảm hiệu suất dòng.

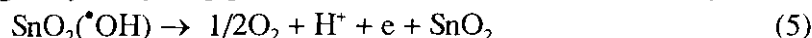
Các đường Tafel được xây dựng từ những giá trị điện thế ổn định khi điện cực được phân cực ở những mật độ dòng khác nhau trong dung dịch axit. Các đường Tafel của quá trình giải phóng oxy trên các vật liệu anốt: RuO_2 , IrO_2 và $SnO_2-Sb_2O_3-IrO_2$ trong $1M H_2SO_4$ được biểu diễn trên hình 1. Ở mật độ dòng $0,1 mA/cm^2$ điện thế giải phóng oxy trên điện cực SnO_2 được pha antimon và iridium là $1,7 V[SCE]$ cao hơn so với trên các điện cực truyền thống RuO_2 ($1,20 V$) và IrO_2 ($1,25 V$) (hình 1). Ở những mật độ dòng cao hơn độ chênh lệch của quá trình giải phóng oxy trên điện cực $(IrSb)SnO_2$ so với RuO_2 hoặc IrO_2 càng cao, do độ dốc Tafel cao hơn. Hệ số Tafel của quá trình giải phóng oxy trên các điện cực được biểu diễn trên hình 2. Hệ số Tafel của anốt $(IrSb)SnO_2$ cao ($160 mV$) chứng tỏ phản ứng giải phóng oxy trên anốt này khó xảy ra. Điện thế bắt đầu thoát oxy trên $(IrSb)SnO_2$ gần với điện thế oxy hoá khử H_2O_2/H_2O ($1,77 V_{NHE}$) [9]:



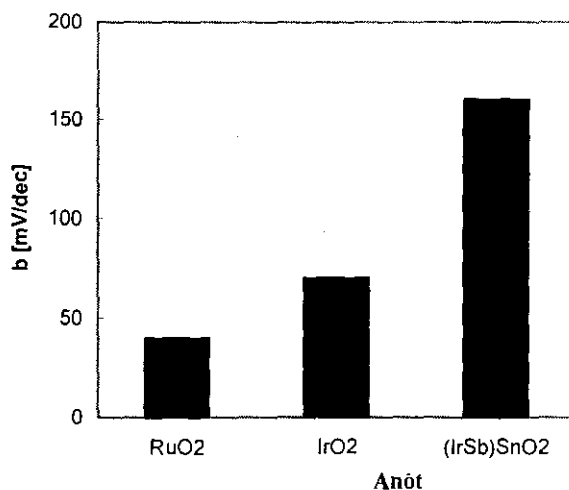
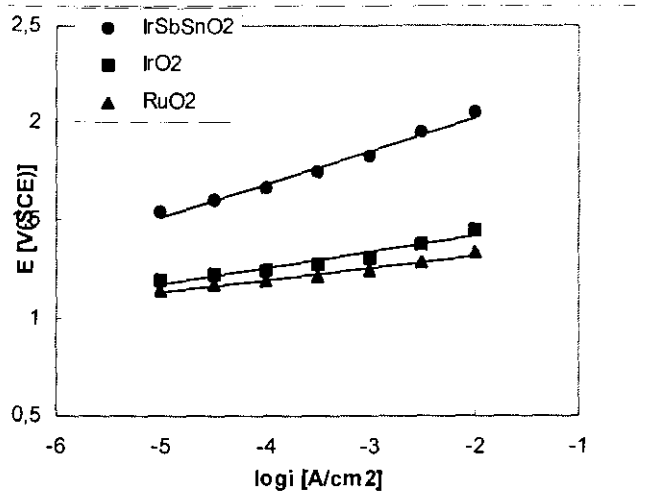
Do đó cơ chế thoát oxy được gọi là cơ chế "peroxide". Bước đầu tiên các gốc hydroxyl $\cdot OH$ được tạo thành và hấp phụ trên bề mặt:



Tiếp theo các gốc hydroxyl hấp phụ này sẽ được oxy hoá tạo thành oxy:



Để chứng minh sự tồn tại của gốc hydroxyl người ta sử dụng N,N-dimethyl-p-nitroaniline như là chất bẫy spin, nó kết hợp với gốc $\cdot\text{OH}$ không bền vững thành một gốc bền vững hơn. Bằng cách trên đã tìm thấy gốc $\cdot\text{OH}$ tồn tại trên bề mặt điện cực SnO_2 dưới sự phân cực anốt [10]. Do không có những ion kim loại ở trạng thái oxy hoá cao hơn trong cấu trúc ôxyt nên các gốc hydroxyl sẽ hấp phụ yếu trên bề mặt và chúng chỉ oxy hoá tiếp để tạo thành oxy ở điện thế cao hơn điện thế oxy hoá khử $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.



Hình 1: Đường Tafel của phản ứng giải phóng oxy trên các điện cực khác nhau trong 1M H_2SO_4 Hình 2: Hệ số Tafel của phản ứng giải phóng oxy từ hình 1.

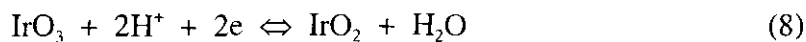
Đối với các ôxyt kim loại có các điểm hoạt hoá điện hoá (điển hình như RuO_2 và IrO_2) chúng hoạt hoá xúc tác cho phản ứng giải phóng oxy. Những gốc hydroxyl hấp phụ có thể tương tác với các ion kim loại trong mạng tinh thể ôxyt và oxy hoá chúng đến trạng thái ôxy hoá cao hơn [5]. Ví dụ như đối với IrO_2 :



Trạng thái ôxyt bậc cao này không bền vững và sẽ phân huỷ để tạo thành oxy:



Do đó điện thế thoát oxy trên những điện cực này thấp, gần với điện thế oxy hoá khử của cặp $\text{IrO}_3/\text{IrO}_2$:



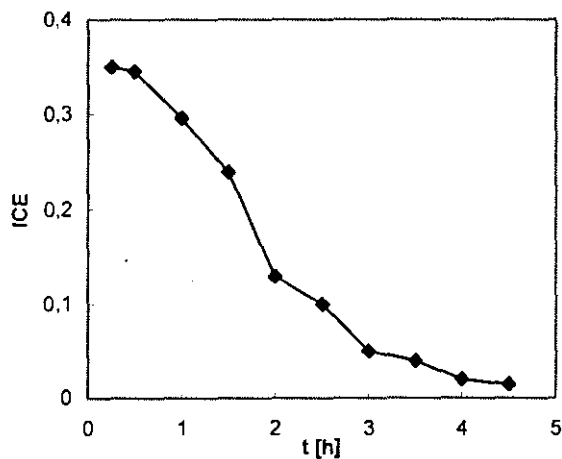
3.2. Ảnh hưởng của vật liệu anốt đến khả năng oxy hoá phenol.

Khả năng oxy hoá phenol đã được khảo sát thông qua việc đo nhu cầu oxy hoá học COD. Hiệu suất dòng tức thời ICE giảm dần theo thời gian điện phân và đạt giá trị cuối cùng gần bằng không như hình 3. Hình 4 biểu diễn sự phụ thuộc của EOI hay là hiệu suất oxy hoá phenol vào vật liệu điện cực. Kết quả cho thấy rằng EOI của oxy hoá anốt phenol trên anốt $(\text{IrSb})\text{SnO}_2$ cao hơn hẳn trên các anốt RuO_2 và IrO_2 . Như chúng ta đã biết phản ứng giải phóng oxy là phản ứng phụ cạnh tranh với phản ứng oxy hoá các chất hữu cơ trên điện cực. Hiệu suất

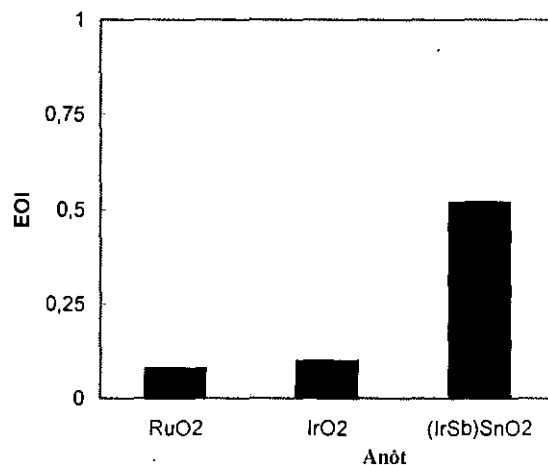
oxy hoá thấp đối với anốt RuO₂ và IrO₂ là do dòng điện chủ yếu bị tiêu thụ cho phản ứng giải phóng oxy:



Ngược lại, do anốt (IrSb)SnO₂ có quá thế oxy cao nên quá trình giải phóng oxy trên bề mặt anốt này giảm và như vậy làm tăng EOI hay hiệu suất dòng loại trừ COD của nước thải và nó sẽ có triển vọng ứng dụng về mặt kỹ thuật.



Hình 3: Sự phụ thuộc ICE vào thời gian oxy hoá điện của oxy hoá phenol trên (IrSb)SnO₂ trong 1M Na₂SO₄ mật độ dòng là 0,07 A/cm², pH = 12.

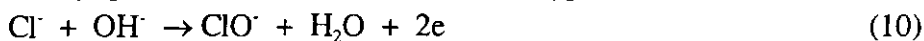


Hình 4: Ảnh hưởng của vật liệu anốt đến EOI oxy hoá phenol trong 1M Na₂SO₄ ở mật độ dòng là 0,07 A/cm², pH = 12.

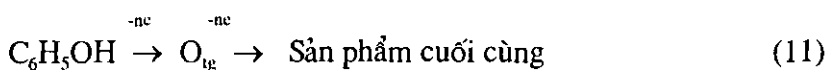
3.3. Ảnh hưởng của NaCl.

Một số thử nghiệm đã được tiến hành để đánh giá ảnh hưởng của NaCl đến khả năng oxy hoá phenol trên IrO₂ và (IrSb)SnO₂. Một trong những kết quả được biểu diễn trên hình 5. Các kết quả cho thấy rằng khi có mặt của NaCl tốc độ loại trừ COD tăng lên rất nhiều so với khi không có mặt NaCl nếu như sử dụng anốt IrO₂. Trong khi đó đối với anốt (IrSb)SnO₂ ảnh hưởng của NaCl không đáng kể. Khả năng loại trừ COD không phụ thuộc vào nồng độ của NaCl trong dung dịch.

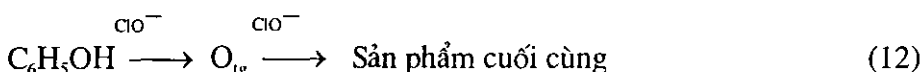
Trong khi điện phân, Cl⁻ được oxy hoá tạo thành hypochlorit ClO⁻:



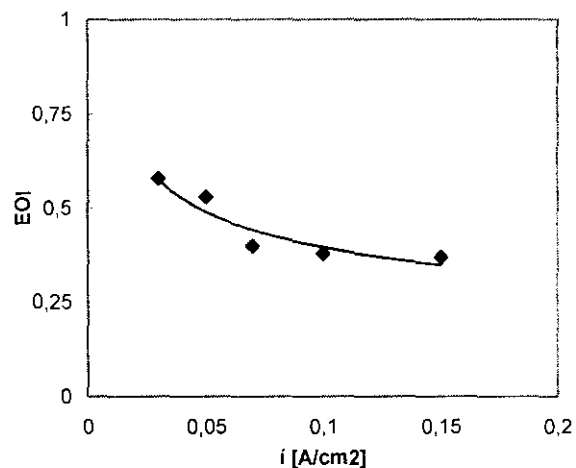
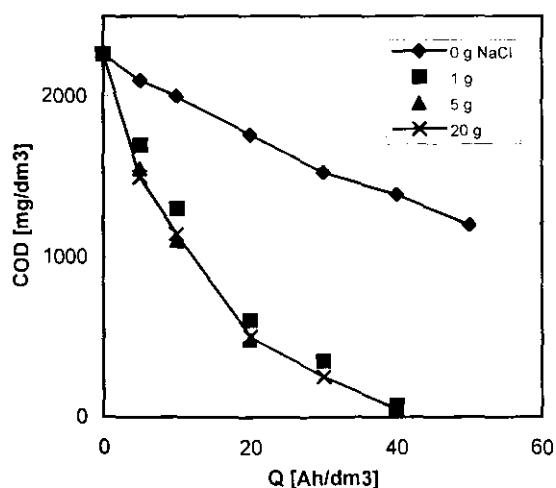
Như vậy có hai khả năng oxy hoá phenol khi dung dịch có mặt của NaCl. Oxy hoá trực tiếp phenol và các sản phẩm oxy hoá trung gian (O_{ig}) có thể xảy ra trên bề mặt anốt:



và oxy hoá gián tiếp bằng ClO⁻ xảy ra trong dung dịch:



Sản phẩm cuối cùng có thể là những chất hữu cơ ít độc hại mạch thẳng hoặc đến sản phẩm cuối cùng là CO₂ và nước.



Hình 5: Ảnh hưởng của nồng độ NaCl đến nhu cầu oxy hoá học (COD) trong 1M Na₂SO₄ có và không có NaCl. Anốt IrO₂ và mật độ dòng là 0,07A/cm².

Hình 6: Ảnh hưởng của mật độ dòng đến EOI của oxy hoá phenol trên anốt (IrSb)SnO₂ trong 1M Na₂SO₄.

Có thể so sánh với oxy hoá hoá học khi phenol được oxy hoá bằng NaClO tạo thành các sản phẩm trung gian [9]. Khả năng oxy hoá phenol không phụ thuộc vào nồng độ NaCl, như vậy NaCl chỉ có tác dụng xúc tác thông qua ClO⁻ được tạo thành. Hơn nữa, NaCl không có tác dụng rõ rệt đối với anốt (IrSb)SnO₂. Khi phản ứng xảy ra trên bề mặt điện cực này, phản ứng như phản ứng (6) không xảy ra. Các gốc hydroxyl có hoạt tính cao tác dụng với các phân tử phenol, có thể với các nguyên tử cacbon khác nhau, dẫn đến phá vỡ mạch vòng tạo thành các chất trung gian hoặc oxy hoá hoàn toàn thành CO₂ và nước. Vấn đề này cần được nghiên cứu tiếp.

3.4. Ảnh hưởng của mật độ dòng.

Mật độ dòng khảo sát nằm trong giới hạn cho phép về mặt kỹ thuật là 0,03 đến 0,15 A/cm². Nhiệt độ làm việc ở 30°C. Hình 6 biểu diễn ảnh hưởng của mật độ dòng anốt đến EOI của phản ứng oxy hoá anốt phenol trên điện cực (IrSb)SnO₂. Kết quả cho thấy, mật độ dòng tăng làm giảm nhẹ giá trị EOI, tức là làm giảm hiệu suất oxy hoá phenol. Khi mật độ dòng tăng, điện thế điện cực cũng tăng lên và lượng oxy được giải phóng ít nhiều cũng tăng hơn. Hơn nữa quá trình oxy hoá có thể bị khống chế bởi quá trình vận chuyển khối lượng các chất hữu cơ đến bề mặt điện cực. Với nồng độ phenol ban đầu là 1g/l, lượng các chất hữu cơ được vận chuyển đến bề mặt có thể không đủ cho oxy hoá ở mật độ dòng cao. Những thử nghiệm này định hướng cho việc ứng dụng trong lĩnh vực kỹ thuật xử lý nước.

4. Kết luận.

Hiệu suất oxy hoá phenol cho xử lý nước thải phụ thuộc nhiều vào vật liệu anốt và điều kiện điện phân. Vật liệu anốt (IrSb)SnO₂ có hiệu suất dòng cao hơn hẳn những vật liệu oxyt kim loại truyền thống RuO₂ và IrO₂ do có quá thế oxy cao. Cơ chế giải phóng oxy trên hai loại vật liệu trên cũng khác nhau. Sự có mặt của NaCl xúc tác oxy hoá phenol đối với điện cực anốt IrO₂. Chức năng xúc tác của NaCl là do ClO⁻ được tạo thành tham gia vào quá trình oxy hoá

phenol. Nồng độ NaCl không ảnh hưởng đến tốc độ loại trừ COD, còn mật độ dòng tăng làm giảm nhẹ EOI trong khoảng mật độ dòng nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO.

1. J. Cibulka et al, Circulation of lead, cadmium and mercury in the biosphere, Academia, Prague 1991.
2. M. Ptáček et al, Purification of waste waters from metal plating and finishing, Technical literature, Prague 1981.
3. O.J. Murphy, G.D. Hitchens, L. Kaba, Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment, *Wat. Res.*, 26, 443 (1992).
4. D. Pavlov and B. Monahov, Temperature dependence of the oxygen evolution reaction on the Pb/PbO₂ electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 70 (1998).
5. B.C. Lozano, Ch. Comninellis and A. De Battisti, Electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₃ electrodes prepared by the spray pyrolysis technique, *J. Appl. Electrochem.*, 26, 683 (1996).
6. L. Gherardini et al, Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment, *J. Electrochem. Soc.*, 148, D78 (2001).
7. Nguyễn Ngọc Phong và Phan Lương Cẩm, Nghiên cứu điện cực anốt titan phủ ôxyt kim loại ứng dụng trong điện thẩm phân để xử lý nước, Hội nghị khoa học lần thứ 19, ĐHBKHN, 42 (10-2001).
8. Ch. Comninellis, Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment, *Environmental oriented electrochemistry*, 77 (1994).
9. Ch. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochim. Acta* 39, 1857 (1994).
10. G.D. Hitchens, O.J. Murphy, L.Kaba and C.E. Verostko, Selective removal of organics for water reclamation, 20th Intersociety conference on environmental systems (1990).